

**ADHESIVE COMPOSITION**

**Publication number:** JP58198580

**Publication date:** 1983-11-18

**Inventor:** WATANABE NORIYOSHI; HANADA SHINICHI

**Applicant:** MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO

**Classification:**

- international: **C08L61/20; C08L61/00;** (IPC1-7): C08L61/20; C09J3/16

- european:

**Application number:** JP19820082686 19820517

**Priority number(s):** JP19820082686 19820517

Report a data error here

**Abstract of JP58198580**

**PURPOSE:**To provide an adhesive compsn. which has improved bonding strength and water resistance, reduces evaporation of free formaldehyde and can be produced at a low cost, prepared by adding microbial bacteria as filler to an amino resin-containing adhesive. **CONSTITUTION:**The adhesive compsn. is prepared by adding microbial bacteria as filler to an adhesive consisting mainly of amino resin obtained by condensation reaction of amino compd. and formaldehyde, such as urea/formaldehyde or melamine/formaldehyde resin. The bacteria is added in an amount of 5-120pts. wt. as waste or dry bacteria per 100pts.wt. solids to the amino resin. The bacteria include bacillus (e.g. those of genus *Pseudomonas*), yeast (e.g. those of genus *Saccharomyces*) and preferred are those remaining after extraction of lipid-soluble effective ingredients with solvent.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—198580

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 09 J 3/16

C 08 L 61/26

識別記号

庁内整理番号

7102-4 J

6946-4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)11月18日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ 接着剤組成物

⑯ 特 願 昭57-82686

⑰ 出 願 昭57(1982)5月17日

⑱ 発 明 者 渡辺宣義

平塚市東八幡5丁目6番2号三

菱瓦斯化学株式会社高分子研究

所内

⑲ 発 明 者 花田信一

平塚市東八幡5丁目6番2号三

菱瓦斯化学株式会社高分子研究

所内

⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5

番2号

明 細 書

1. 発明の名称

接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

アミノ系樹脂および充てん剤を含有する接着剤組成物において、充てん剤として微生物菌体を含むことを特徴とする接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は接着剤組成物に関し、さらに詳細には、改良された特性を有するアミノ系樹脂を樹脂成分とする木材接着剤に好適な接着剤組成物に関する。

これらのアミノ系樹脂は接着剤として、特に木材用接着剤として合板、パーティクルボードあるいは集成木材などの製造に広く使用されている。また、木材用接着剤としての特性の改良、或中、接着剤塗布工程における作業性の改良、成形層体への浸透防止と接着力の向上および増量による接着剤原料費の低減などのために一般には小麦粉、大豆粉、大麦粉、米粉および珪藻土等とん粉などの穀類粉ならびにでん粉などが充てん剤としてアミ

ノ系樹脂に添加配合される。これらの穀類粉、でん粉類は食糧としてもまた家畜飼料としても貴重であり、また、その価格も作柄によって影響を受け不安定であり工業原料として不適当である。さらに被接着体が特に高含水率であったり、あるいはやに分の多い材質の場合には一般的に多く使用されている小麦粉のみでは不十分で、小麦粉にさらに大豆たん白を主原料とする充てん剤を接着増強剤として併用することが行われているが、その得られる効果に比較して充てん剤価格が高すぎる等の欠点がある。

一方、合板およびパーティクルボードに代表される木材工業においては、東南アジア地区における良質木材資源の枯渇傾向さらには東南アジア各国における貿易ナショナリズムの勃興により、在留の原木の入手が困難になりつつあり、カブール材に代替される難燃接着性木材、あるいはやに分の多い針葉樹を中心とする北方材などの利用を図る必要があると共に、省エネルギーの面から乾燥の程度を高め含水率の高いまゝの被接着材を強力

に増量するとの要望が高まりつつある。

近年抗生物質、脂溶性ビタミン、補酵素<sup>(5,6)</sup>などを原料として微生物菌体が多量に使用されている。しかし、これらの脂溶性有効成分を菌体から抽出したのちの菌残体にはこれらの脂溶性有効成分は極少量含有されているにすぎず、多量のかん白質を含有しているにもかかわらず、この菌残体は有効に利用されないうえ廃棄されているのが現状である。

本発明者等は食料、飼料として有用で価格的にも不安定な大豆たん白<sup>(5,6)</sup>などの栽培作物に由来する光てん剤に代わるアミノ系樹脂増量剤用光てん剤について鋭意研究をした結果、細胞膜が実質的に破壊されていない微生物菌体がアミノ系樹脂増量剤用光てん剤として使用できるばかりではなく、さらに増量剤の耐水性向上、およびアミノ系樹脂増量剤の欠点である増量剤からのホルムアルデヒドの揮発量減少に特に有効であることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、アミノ系樹脂および光て

ん剤を含有する増量剤菌残体において、光てん剤として微生物菌体を含有させることを特徴とする増量剤菌残体である。

本発明でのアミノ系樹脂としては通常増量剤に使用されているものであればよく、たとえば尿素・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂およびベンゾグアニン・尿素・ホルムアルデヒド樹脂などのアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合反応によって製造される樹脂である。またはたとえばフェノール・尿素・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・メラミン・ホルムアルデヒド樹脂などのフェノール類とアミノ化合物を併用したホルムアルデヒドとの共縮合樹脂も使用出来る。これらは単独でまたは混合して使用することもできる。さらに、これらのアミノ系樹脂に酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、アクリル系樹脂エマルジョンなどの水系樹脂を併用することも出来る。

本発明において使用する微生物菌体としては特

に制限はないが細菌、酵母、糸状菌および放線菌などの菌体を使用される。これらの中で細菌が最も好ましい。またこれらの微生物菌体は通常はメタノール、エタノール、その他アルコール類、メタン、エタン、プロパン、n-パラフィン、その他の炭化水素類、酢酸、その他の有機酸類、蔗糖類、またはパルブ原液等を主たる炭素源として培養して得られる菌体である。これらの炭素源のうち、メタノール、エタノールおよびn-パラフィンを併用して培養した微生物菌体が好ましい。

また微生物菌体としては、脂溶性有効成分をたとえば、アセトン、n-ヘキサンおよびエタノールなどの溶媒で抽出した後菌残体が好適に使用される。これはこの菌残体はその細胞膜が実質的に破壊されていないが、剤剤である溶媒により細胞膜が変性されホルムアルデヒドが細胞膜を透過しやすくなったためと推察される。なお菌残体および乾燥菌体のそれぞれをそのまゝ使用することもできる。乾燥菌体は微生物培養液を70〜100℃で加熱殺菌したのち、离心分離などの常

法により菌残体を集菌し、この菌残体をドラムドライヤー、スプレードライヤーなどを使用して常法で乾燥して得られる。

本発明で使用する好適な微生物の代表例を挙げれば次の如くである。すなわち、細菌としてはバクテロモナス属、メタノモナス属、バクテロコッカス属、メタロコッカス属、メタロモナス属などのグラム陰性菌または、ミクロコッカス属、トリネバクテリウム属、ミコプラズマ属、カルジウム属などのグラム陽性菌等が使用し得るが、特にホルムアルデヒド揮発量減少効果の点でグラム陰性菌が好ましい。酵母としてはピチア属、ハンセンウ属、キャンディダ属、サッカロミセス属、トリコプシス属に属する酵母である。また糸状菌としてはアズベルギウス属などに属する菌が挙げられる。

微生物菌体の使用量は特に制限はないが、アミノ系樹脂増量剤100重量部につき実用上、通常は菌残体または乾燥菌体として120重量部以下、好ましくは5〜120重量部、特に好ましく

は10〜80重量部の割合とされる。

本発明では充てん剤の量を微生物菌体とすることができるが、その一部を小麦粉および大豆粉などの栽培作物に由来する充てん剤に置き換えることができる。なお、栽培作物に由来する充てん剤の使用量には特に制限はないが、実用上、通常は微生物菌体の重量の10倍以下とされる。

本発明の緩衝剤組成物は比較的安価であり、耐腐蝕度および耐水性がともに大きく、ホルムアルデヒドの揮発量は著しく減少している。また、本発明での微生物菌体は厚膜などにより細胞壁を機械的に破壊するとともにそのまゝ使用できるからその製造においてエネルギーの削減が可能となる。

なお、本発明の緩衝剤組成物は木材接着剤として好適に使用されるが、他の材料の接着剤として使用することもできる。

次に参考例、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

以下の実施例において、微生物菌体[A]とは、メタノールを炭素源にしてメタノール酸化性細菌

であるシェードモナス ノタノリス HN K-1 R 4 (農工研南野崎 2 2 4 7 号) を培養して得た培養液を70℃〜80℃で3時間加熱殺菌した後、速心分離および乾燥処理して得た粉末状微生物菌体である。微生物菌体[B]とは、微生物菌体[A]から断熱性成分をアセトンで抽出(25℃×24時間)し残渣を除去したのちの粉末状微生物菌体である。

本発明はこれらに限定されるものではない。  
 以下例1

炭素—ホルムアルデヒド樹脂：炭素—ホルムアルデヒド樹脂は、以下の手順で合成したものをを使用した。すなわち、濃硫酸容器、かくはん装置、温度計を備えた四ツ口フラスコに3.7%ホルマリン1.0000 $\text{g}$ 、炭素3.90 $\text{g}$ 、およびヘキサミン1.04 $\text{g}$ 、ポリビニルアルコール(タラレ製PVA-217)7.5 $\text{g}$ を仕込んで10%苛性ソーダを添加して反応系のpHを7.5〜8.0に調整した。かくはんしながら約60分かけて80℃まで昇温した後、30分間反応を80℃〜85

℃で継続した。次いで10%酢酸を添加して反応系のpHを5.0に調整して、さらに30分間80℃〜85℃に加熱を継続した後、加熱を止めた。10%苛性ソーダを添加して反応物のpHを7.0〜7.5に中和してさらに炭素4.5 $\text{g}$ を加えて、かくはんしながら冷却して粘度1.8 $\text{g}$ の未炭酸炭素—ホルムアルデヒド樹脂(固形分51wt%)を得た。

#### 参考例2

炭素—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂：炭素—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂は、以下の手順で合成したものをを使用した。濃硫酸容器、かくはん装置、温度計を備えた四ツ口フラスコに3.7%ホルマリン9.00 $\text{g}$ 、炭素3.35 $\text{g}$ 、ヘキサミン0.9 $\text{g}$ およびポリビニルアルコール(タラレ製PVA-217)1.2 $\text{g}$ を仕込みかくはんしながら約60分かけて80℃まで昇温した。反応系が80℃に達した時点で10%酢酸を添加して反応系のpHを5.0に調整して80℃〜85℃で30分間反応した後10%苛性ソーダを添加して

反応系のpHを7.5に調整した。次いで3.7%ホルマリン5.80 $\text{g}$ 、メラミン4.00 $\text{g}$ を加えてさらに85℃で60分間反応した後、再度10%苛性ソーダを添加して反応物のpHを8.5に調整した。反応物を炭酸まで冷却して、粘度1.5 $\text{g}$ の未炭酸炭素—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂(固形分55wt%)を得た。

#### 実施例1

参考例1に示した炭素—ホルムアルデヒド樹脂を用いて例1に示す樹脂組成物の緩衝剤組成物を調製した。樹脂 $\text{Na}_1$ 〜 $\text{Na}_4$ の緩衝剤組成物を用いて例2に示す合板作製条件でホワイトラワン3ブライの合板を試作して日本農林規格(告示—第383号)に規定されている方法で常態養殖強度、湿気浸漬後接合強度、木線率および日本農林規格(告示—第1320号)に規定されている方法デシケーター法を採用)で合板から放出されるホルムアルデヒド量を測定して例3に示す結果を得た。

表 1 原薬—ホルムアルデヒド樹脂接着剤組成

組成	1	2	3	4
原薬—ホルムアルデヒド樹脂(重量部)	250	250	250	250
原薬	( $\gamma$ )	23	23	23
小波粉(添花)	( $\gamma$ )	93	31.5	31.5
微生物菌体(A)	( $\gamma$ )	—	31.5	—
微生物菌体(B)	( $\gamma$ )	—	—	31.5
市販大豆たん白系接着剤	( $\gamma$ )	—	—	—
水	( $\gamma$ )	34	34	34
20%塩化アンモニウム水溶液	( $\gamma$ )	5.0	5.0	5.0
合計	375	375	375	375
糊度の粘度(25℃)	(ポイ)	16	12	8
				9.7

表 2 原薬—ホルムアルデヒド樹脂接着剤組成

組成	5	6	7	8
原薬—ホルムアルデヒド樹脂(重量部)	250	250	250	250
原薬	( $\gamma$ )	50	25	—
小波粉(添花)	( $\gamma$ )	—	25	—
微生物菌体(A)	( $\gamma$ )	—	—	50
微生物菌体(B)	( $\gamma$ )	—	25	—
水	( $\gamma$ )	15	15	15
20%塩化アンモニウム水溶液	( $\gamma$ )	6.3	6.3	6.3
合計	321.3	321.3	321.3	321.3
糊度の粘度(25℃)	(ポイ)	23	32	15
				35

小波粉のみを充てん剤に用いた接着剤組成物に比較して微生物菌体を充てん剤に用いた接着剤組成物の方が接着強度、木腐率、およびホルムアルデヒド放出量のすべてに優れている。特に微生物菌体[B]を用いた接着剤組成物の場合、市販のホルムアルデヒド放出量が著しく減少できることは、アミノ系接着剤の欠点を改良する上で実用性が高いと見える。また市販の大豆たん白系充てん剤に比較しても優れている。

## 実施例 2

参考例 2 に示した原薬—メラミン—ホルムアルデヒド樹脂を用いて表 1 に示す樹脂組成の接着剤組成物を調製した。糊液は 5 ～ 8 の接着剤組成物を用いて表 2 に示した試験条件でホワイトラワン 3 プライの合板を試作して、接着強度を評価した。結果を表 1 ～ 5 に示す。小波粉のみを充てん剤に使用した接着剤組成物に比較して、微生物菌体を使用した接着剤組成物の方が腐敗、虫食、およびテスト後共に高い接着強度が得られ、接着性能に優れている。

表 3 試験条件の概要 (接着強度、ホルムアルデヒド放出量)

試験条件	1	2	3	4
充てん剤の種類	小波粉のみ	30% 微生物菌体(A) + 小波粉	30% 微生物菌体(B) + 小波粉	小波粉 + 市販大豆たん白系接着剤
(添花)	( $\gamma$ )	17.4	19.0	18.8
接着剤	( $\gamma$ )	13.8	15.9	16.5
接着剤 + 微生物体	( $\gamma$ )	—	—	—
(木腐率)	(%)	85	93	98
虫食	(%)	25	32	45
合計ホルムアルデヒド量(ポイ)	3.07	2.33	1.32	1.95

表 4 試験条件の概要 (接着強度、ホルムアルデヒド放出量)

試験条件	1	2	3	4
充てん剤の種類	小波粉のみ	30% 微生物菌体(A) + 小波粉	30% 微生物菌体(B) + 小波粉	小波粉 + 市販大豆たん白系接着剤
(添花)	( $\gamma$ )	17.4	19.0	18.8
接着剤	( $\gamma$ )	13.8	15.9	16.5
接着剤 + 微生物体	( $\gamma$ )	—	—	—
(木腐率)	(%)	85	93	98
虫食	(%)	25	32	45
合計ホルムアルデヒド量(ポイ)	3.07	2.33	1.32	1.95

表一5 試作合板の性能(接着強度)

試作合板	5	6	7	8
充てん剤の種類別	小量粉のみ	小量粉/樹脂(B)	小量粉/樹脂(B)	樹脂(B)のみ
(接着強度)				
常 態 (%)	16.3	16.8	17.5	17.6
湿熱くりかえしテスト後 (%)	9.2	10.2	10.6	11.9
(木部率)				
常 態 (%)	94	96	97	94
湿熱くりかえしテスト後 (%)	14	23	21	39

実施例3

実施例1の表一1に示した樹脂液№1、№3の接着剤を用いてカプール材単板をコア材に使用した合板を実施例1の表一2の条件で試作した。接着性能の評価結果を表一6に示す。微生物菌体を併用した接着剤組成物(樹脂液№3)は小量粉のみを充てん剤とした接着剤組成物(樹脂液№1)に比較して高い接着強度を示し、湿熱水浸漬後強度も高い。また木部率の点でも優れている。

表一6 試作合板(カプール材)の性能(接着強度)

樹脂液 №	1	3
充てん剤の種類別	小量粉のみ	小量粉/樹脂(B)
(接着強度)		
常 態 (%)	13.1	14.8
湿熱水浸漬後 (%)	9.8	12.7
(木部率)		
常 態 (%)	78	83
湿熱水浸漬後 (%)	19	31
流動性(μm/分)量(°C/分)	3.5	1.4

実施例4

実施例1の表一1に示した樹脂液№1、№3、№4の接着剤組成物を用いて通常の合板製造にかいて使用されている単板の含水率(6~10%)より高い含水率のホワイトラワン単板による合板を作った。

合板の試作は単板含水率が16~18%であるところを以て実施例1の表一2に示す条件で行った。接着性能の評価結果を表一7に示す。

微生物菌体を併用した接着剤組成物(樹脂液№3)は小量粉のみを充てん剤に用いた接着剤組成物(樹脂液№4)に比較して高い接着強度を示し、また湿熱水浸漬後強度、木部率の点でも優れている。

表一7 高含水率(ホワイトラワン)による試作合板の性能

高含水率 (16~18%)			
試作合板	1	3	4
充てん剤の種類別	小量粉のみ	小量粉/樹脂(B)	小量粉/樹脂(B)
(接着強度)			
常 態 (%)	13.6	16.2	14.9
湿熱水浸漬後 (%)	7.4	10.5	8.7
(木部率)			
常 態 (%)	72	83	80
湿熱水浸漬後 (%)	3	25	10